

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L10: Entry 10 of 16

File: JPAB

Nov 30, 1990

PUB-NO: JP402290947A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02290947 A

TITLE: HIGH TOUGHNESS STEEL SHEET FOR RESISTANCE WELDED STEEL TUBE HAVING EXCELLENT SOUR RESISTANCE

PUBN-DATE: November 30, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMAMOTO, YASUSHI

KONNO, NAOKI

OSAKI, MASAHIRO

TSUTSUMI, NAOTO

INT-CL (IPC): C22C 38/00; C22C 38/06; C22C 38/54; C21C 7/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the steel sheet free from the generation of hydrogen cracking even in the environment of hydrogen sulfide as well as having good low temp. toughness by limiting the components such as Ca, Al, S and O in a molten steel and regulating composite inclusions having specified compsn. as deoxidation products.

CONSTITUTION: A steel sheet contg. 0.05 to 0.35% C, 0.02 to 0.5% Si and 0.5 to 2% Mn as well as 0.0005 to 0.008% Ca and 0.005 to 0.1% Al and the balance iron with impurities, in which, under the condition where the contents of S, O and Ca satisfy the relationship in the formula, composite inclusions $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ are regulated as deoxidation products and whose molecular constitutional ratio is regulated to the range of $<1 (m)/(n)$ is prepd. If required, one or more kinds among 0.1 to 1% Mo, 0.01 to 0.1% Nb, 0.01 to 0.1% V, 0.001 to 0.05% Ti and 0.0005 to 0.004% B and/or one or more kinds among 0.1 to 0.5% Cu, 0.1 to 3% Ni and 0.1 to 3% Cr are furthermore added to the above components.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑫ 公開特許公報(A) 平2-290947

⑬ Int.Cl.⁵C 22 C 38/00
38/06
38/54
// C 21 C 7/04

識別記号

3 0 1 W

庁内整理番号

7047-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)11月30日

C 7518-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐サワー性の優れた高靱性電縫鋼管用鋼板

⑯ 特 願 平1-112578

⑰ 出 願 平1(1989)5月1日

⑱ 発 明 者 山 本 康 士 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式會社名古屋製鐵所内

⑱ 発 明 者 今 野 直 樹 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式會社名古屋製鐵所内

⑱ 発 明 者 大 崎 眞 宏 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式會社名古屋製鐵所内

⑱ 発 明 者 堤 直 人 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式會社名古屋製鐵所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

耐サワー性の優れた高靱性電縫鋼管用鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) C : 0.05 ~ 0.35 %、Si : 0.02 ~ 0.5 %、Mn : 0.5 ~ 2 %に加えてCaを0.0005 ~ 0.008 %とAlを0.005 ~ 0.1 %含有し、残部Feおよび不純物からなり、S、O、Caの含有量が、

$$1.0 \leq (\%Ca) \{1 - 72(XO)\} / 1.25(XS) \leq 2.5$$

を満足したうえで、脱酸生成物を $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の複合介在物とし、その分子構成比を $m/n < 1$ の範囲としたことを特徴とする耐サワー性の優れた高靱性電縫鋼管用鋼板。

(2) C : 0.05 ~ 0.35 %、Si : 0.02 ~ 0.5 %、Mn : 0.5 ~ 2 %に加えてCaを0.0005 ~ 0.008 %とAlを0.005 ~ 0.1 %含有し、さらにMo : 0.1 ~ 1 %、Nb : 0.01 ~ 0.1 %、V : 0.01 ~ 0.1 %、Ti : 0.001 ~ 0.05 %、B : 0.0005 ~ 0.004 %のうち1種または2種以上を含み、残部Feおよび不純物からなり、S、O、Caの含有量

が、

$$1.0 \leq (\%Ca) \{1 - 72(XO)\} / 1.25(XS) \leq 2.5$$

を満足したうえで、脱酸生成物を $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の複合介在物とし、その分子構成比を $m/n < 1$ の範囲としたことを特徴とする耐サワー性の優れた高靱性電縫鋼管用鋼板。

(3) C : 0.05 ~ 0.35 %、Si : 0.02 ~ 0.5 %、Mn : 0.5 ~ 2 %に加えてCaを0.0005 ~ 0.008 %とAlを0.005 ~ 0.1 %含有し、さらにCu : 0.1 ~ 0.5 %、Ni : 0.1 ~ 3 %、Cr : 0.1 ~ 3 %のうち1種または2種以上を含み、残部Feおよび不純物からなり、S、O、Caの含有量が、

$$1.0 \leq (\%Ca) \{1 - 72(XO)\} / 1.25(XS) \leq 2.5$$

を満足したうえで、脱酸生成物を $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の複合介在物とし、その分子構成比を $m/n < 1$ の範囲としたことを特徴とする耐サワー性の優れた高靱性電縫鋼管用鋼板。

(4) C : 0.05 ~ 0.35 %、Si : 0.02 ~ 0.5 %、Mn : 0.5 ~ 2 %に加えてCaを0.0005 ~ 0.008 %とAlを0.005 ~ 0.1 %含有し、さらにMo :

0.1~1%、Nb: 0.01~0.1%、V: 0.01~0.1%、Ti: 0.001~0.05%、B: 0.0005~0.004%のうち1種または2種以上およびCu: 0.1~0.5%、Ni: 0.1~3%、Cr: 0.1~3%のうち1種または2種以上を含み、残部Feおよび不純物からなり、S、O、Caの含有量が、

$1.0 \leq (XCa) \{1-72(XO)\} / 1.25(XS) \leq 2.5$
を満足したうえで、脱酸生成物を $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の複合介在物とし、その分子構成比を $m/n < 1$ の範囲としたことを特徴とする耐サワー性の優れた高韧性電鍍鋼管用鋼板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐サワー性の優れた高韧性電鍍鋼管用鋼板に関する。

(従来の技術)

近年生産される石油・天然ガス中には硫化水素を含む場合が多く、さらに海水、淡水などの水が共存する場合には鋼表面で起こる腐食に基づく減肉だけではなく、腐食によって鋼表面で発

生した水素が鋼中に侵入することによって破壊を起こすことがあり、問題となっている。この破壊は高張力鋼に古くから認められる硫化物応力腐食割れとは異なり、外部からの付加応力がなくとも発生が認められる。この破壊は環境中から侵入した水素が母材中に存在する圧延方向に長く伸びたMnSなどのA系硫化物系介在物と地鉄との境界に集積してガス化し、そのガス圧によって発生するもので、前記MnSなどのA系硫化物系介在物が鋭い切り欠きとなり、これを割れの核として板面平行割れに成長し、この板面平行割れが板厚方向に連結されるものである。

この種の割れ(水素ふくれ割れ)に対する抵抗の高い鋼について従来から種々の研究がなされ、種々の鋼が提案されている。それらは例えば、CuやCo添加による割れ防止、極低SによるMnSの減少、Caあるいは希土類元素などの添加によるSの固定などを利用するものであって、これらの技術によって現在までかなり厳しい環境にまで耐え得る鋼が開発されている。

例えば、特開昭59-76818号公報に見られるように、S、O、Caの含有量が

$1.0 \leq (XCa) \{1-72(XO)\} / 1.25(XS) \leq 2.5$
を満足させるようなCaの添加が知られている。

一方において近年石油・天然ガスが産出される地域はアラスカ、ソ連、北極海といった極寒地にまで広がっており、こうした地域で使用されるラインパイプや油井管に電鍍鋼管が使用される時、当然ながら母材および溶接部の両方において低温韧性の優れていることが要求される。

電鍍鋼管においては、溶接部の韧性が母材に比べて低下するため、電鍍溶接部も含めて韧性の優れた電鍍鋼管についても、従来から様々な研究がなされ、種々の方法および鋼管が提案されている。それらは例えば、熱延工程の仕上げ温度および焼き取り温度の制限による素材の韧性向上、造管後の電鍍溶接部の熱処理とその後の急冷による結晶粒度の制御、Nb、V利用による結晶粒の微細化、造管後の管体熱処理等であって、これらの技術によって現在までに韧性のかなり優れた電鍍鋼管が

開発されている。

ところで、これら電鍍鋼管も使用環境の過酷化に伴い、客先要求が向上し、例えば耐サワー特性と低温韧性の両方が要求される場合がある。これら複合特性要求に対しては、例えば上記低温用電鍍鋼管に耐サワー特性の付与のために、Caを添加する方法が採られる。ところが、これら複合特性鋼管の電鍍溶接部の韧性について詳細に調査した結果、電鍍銜合部において韧性が母材に比べて著しく低下する場合のあることがわかった。

本発明者らは、この低温韧性劣化を詳細に調査した結果、その原因が電鍍銜合部およびその近傍に存在する板状の介在物であることを突き止めた。

さらに、調査を続けた結果、これら板状の介在物は、母材中に予め存在した球状に近い介在物が、電鍍溶接時の熱影響によって鋼の融点近くにまで加熱されたうえ、スクイズロールによって両側から加圧されるために、板状に生成することが明らかとなった。また、この介在物の成分を分析した結果、 $CaO \cdot Al_2O_3$ 複合介在物であることがわかった。

た。

(発明が解決しようとする課題)

以上の問題点を解決するために、これまでに種々の方法が提案されている。

たとえば、特開昭63-137144号公報に見られるように、鋼中にZrを添加して介在物を $ZrO_2 \cdot Al_2O_3$ の複合介在物に改質して、その融点を上げ、電縫溶接時に延伸させない方法がある。ところが、このZr添加は通常の製鋼作業では一般的でなく、コストが高いうえに、作業に危険が伴う(発火性が高い)。

そこで本発明は、このような特別な元素を使用することなく、安価にこの問題を解決しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、これらを解決するために、さらに調査を進めた。まず、Caを添加したものの中でも、韧性のレベルに差異のあることから、複合介在物の成分を調べた。その結果、電縫溶接部で板状となる介在物が、 $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の分子比で

$m/n \geq 1$ であることがわかった。つまり介在物中 Al_2O_3 よりもCaOが多く存在する状態である。また、 $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の分子比で $m/n < 1$ の介在物では、板状になっておらず、そのため韧性の劣化のないことを突き止めた。CaOと Al_2O_3 の平衡状態図をみると、 $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の分子比で $m/n \geq 1$ の場合、融点は約1360℃であり、電縫溶接部近傍で延伸することが、充分考えられる。一方、 $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の分子比で $m/n < 1$ の場合は、その融点が1600℃以上となり、電縫溶接部近傍での延伸を回避することができる。つまり、Ca添加により耐サワー性を向上させて、かつ電縫溶接部の韧性劣化を回避するためには、脱酸生成物の組成を、 $(CaO)_m(Al_2O_3)_n$ の分子比で $m/n < 1$ に制御すればよいことが判明した。

本発明者は、脱酸生成物の組成制御を種々検討した結果、溶鋼中のCaとAlの含有量の制御を考えた。つまり、Al含有量を増加することによって、介在物中の Al_2O_3 分率を増加させるということ

ある。各種成分で製造された電縫鋼管を、CaとAlの含有量のみで整理したのが、第1図である。この図から明らかなように、 $Ca/Al < 0.10$ を満足させれば、介在物組成を制御して、介在物の延伸を防止し、電縫溶接部の韧性劣化を回避することができる。

ところで、耐サワー性を改善する手段として、本発明ではCa添加を採用している。それは、水素誘起割れの発生起点となるMnSを消滅させるためにS量を極限まで低減させるよりも、Caを添加してMnSの形態制御による無害化のほうが工業規模の生産工程においては有利であるとの、考え方および実験結果によるものである。

つまり、S、O、Caの含有量を

$$1.0 \leq (XCa) \{1 - 72(XO)\} / 1.25(XS) \leq 2.5$$

に満足させるようなCaの添加である。これは、CaがSよりも酸素との親和力が強いことから酸素と結合したCaを差し引いた残りのCa(有効Ca)がSと原子量比で結合し、S量に見合うだけの有効CaがあればMnSは完全に形態制御されていることを

示すものである。またこの式は、Caを過剰に添加するとクラスター状介在物が多く生成し有害となり、目的を達成し得ないことも示している。

つまり、上式で示される有効Ca量を、MnSを形態制御させるための下限と、クラスター状介在物を生成させないための上限の間にコントロールし、それによって耐サワー性を確保しようとするものである。

従って本発明は、上記知見に基づいてなされたものであって、その要旨は、C: 0.05~0.35%、Si: 0.02~0.5%、Mn: 0.5~2%に加えてCaを0.0005~0.008%とAlを0.005~0.1%含有し、さらにMo: 0.1~1%、Nb: 0.01~0.1%、V: 0.01~0.1%、Ti: 0.001~0.05%、B: 0.0005~0.004%のうち1種または2種以上およびCu: 0.1~0.5%、Ni: 0.1~3%、Cr: 0.1~3%のうち1種または2種以上を含み、残部Feおよび不純物からなり、S、O、Caの含有量が、

$$1.0 \leq (XCa) \{1 - 72(XO)\} / 1.25(XS) \leq 2.5$$

を満足したうえで、脱酸生成物を $(\text{CaO})_m(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ の複合介在物とし、その分子構成比を $m/n < 1$ の範囲にしたことを特徴とする耐サワー性に優れた高韧性電鍍鋼管用鋼板の製造方法である。

つぎに、本発明の方法において、鋼の成分組成範囲等を上記の通りに限定した理由を説明する。

(成分組成範囲)

(a) C

鋼の強度を向上させる基本的な元素であり、強度確保のため0.05%以上含有させることが必要であるが、0.35%を超えると鋼の靱性に対し好ましくない影響があるので、0.05~0.35%とした。

(b) Si

固溶体強化作用により、鋼板の強度・延性を改善する元素なので0.02%以上含有すべきであるが、靱性確保のために0.5%を上限とすべきである。

(c) Mn

強度上必要な元素なので0.5%以上含有すべき

Crの1種以上の(A)(B)いずれか一方または両方を含有させることができる。

まず、Mo、NbおよびVはいずれも鋼の強度を向上させる元素であって、Moは0.1%以上、Nb、Vは0.01%以上で同等の強度上昇効果を示すが、Moは1%を超えて、Nb、Vは0.1%を超えて添加すると靱性を低下させる恐れがあるため、Moは0.1~1%、NbおよびVは0.01~0.1%の範囲に限定した。

Tiは鋼中の窒素と結合してTiNを生成し、靱性を向上させる元素であるが、0.05%を超えて添加すると逆に靱性を低下させる恐れがあるため、その範囲を0.001~0.05%に限定した。

Bは鋼の焼入性を向上させる元素であり、焼入焼戻型の電鍍鋼管の製造には、必要不可欠であるが、0.004%を超えて添加すると靱性を低下させる恐れがあるため、その範囲を0.0005~0.005%に限定した。

Cu、Ni、Crはいずれも、母材の耐食性向上と鋼中への侵入水素量減少のために添加される元素で

であるが、溶接性および靱性確保のためには、上限含有量を2%とすべきである。

(d) Ca

MnSを球状化して、耐サワー特性を向上するためには、少なくともCa含有量で0.0005%は必要である。一方、添加量が多すぎると、複合介在物の融点が下がりすぎて電鍍溶接部で板状に伸延して靱性を劣化させるため、上限を0.008%とした。重要なのは、Alとの成分比が、 $\text{Ca}/\text{Al} < 0.1$ を満足することである。

(e) Al

製鋼段階の脱酸のために必要であり、下限を0.005%とした。また、含有量が多すぎると介在物そのものの絶対量が増えるため、上限を0.1%とした。重要なのは、Caとの成分比が、 $\text{Ca}/\text{Al} < 0.1$ を満足することである。

(f) その他の元素

以上が本発明の基本成分系であるが、本発明においては他にそれぞれ用途に応じて、(A) Mo、Nb、V、Ti、Bの1種以上または、(B) Cu、Ni、

ある。Cuは0.1%未満では効果がなく、0.5%を超えると熱間加工性に悪い影響を及ぼすので、0.1~0.5%の範囲に限定する。Niは0.1%未満では効果がなく、3%を超えると硫化物応力腐食割れを誘発する可能性があるため、0.1~3%の範囲に限定する。Crは0.1%未満では効果がなく、3%を超えると母材の靱性を低下させるので、0.1~3%の範囲に限定する。

以下本発明の効果を実施例によりさらに具体的に述べる。

(実施例)

第1表に示す組成の鋼を溶製し、6~12mmの板厚に熱間圧延後、114.3~406.4mmの外径に通常の工程によって電鍍鋼管とし、(一部のものは焼入焼戻処理を行なった後)耐サワー性の評価試験を行い、さらに電鍍溶接部靱性を測定した。耐サワー性の評価試験としては、試験片を H_2S を飽和させた5%NaCl水溶液に0.5% CH_3COOH を添加した溶液(pH2.8~3.8)中に96時間浸漬し、割れを測定した。第1表より明らかなように、本

発明鋼を使用した鋼管では、水素ふくれ割れは発生しておらず、かつ韧性の低下が非常に小さいのに対し、比較鋼では水素ふくれ割れが発生したり、あるいは韧性が著しく低下したりしている。

第 1 表

		C	Si	Mn	Ca	Al	S	O	ACR	Ca/Al	その他	ACF値	水素(H) 部(CD)	介在物構成比	ΔvT_{rs} (℃)
本 発 明 鋼	1	0.051	0.25	1.25	0.0035	0.058	0.0022	0.0020	1.09	0.060		177.8±9.2	0	1: 2.30	0
	2	0.172	0.21	1.55	0.0031	0.043	0.0014	0.0025	1.45	0.072		139.7±7.7	0	1: 2.02	+3
	3	0.293	0.31	0.63	0.0046	0.071	0.0026	0.0015	1.26	0.064		339.7±12.2	0	1: 2.26	-2
	4	0.124	0.17	1.11	0.0042	0.059	0.0021	0.0022	1.35	0.071	Nb: 0.24	219.1±11.4	0	1: 2.12	0
	5	0.187	0.22	0.98	0.0045	0.057	0.0025	0.0027	1.16	0.079	Nb: 0.045	244.5±11.0	0	1: 1.52	+4
	6	0.300	0.07	0.78	0.0016	0.032	0.0009	0.0019	1.23	0.050	V: 0.065	273.0±11.4	0	1: 3.12	-4
	7	0.078	0.29	1.01	0.0052	0.077	0.0026	0.0018	1.40	0.067	Ti: 0.024	168.3±10.6	0	1: 2.36	0
	8	0.122	0.23	1.09	0.0029	0.037	0.0011	0.0024	1.74	0.079	Nb: 0.32 Ti: 0.019	114.3±5.2	0	1: 1.56	+2
	9	0.145	0.26	1.32	0.0032	0.039	0.0015	0.0030	1.34	0.082	Nb: 0.034 V: 0.056 Ti: 0.023	127.0±7.5	0	1: 1.33	+1
	10	0.247	0.14	0.95	0.0035	0.057	0.0019	0.0029	1.17	0.061	Ca: 0.35	177.8±10.4	0	1: 2.23	0
	11	0.313	0.25	0.68	0.0049	0.077	0.0030	0.0016	1.16	0.064	Ni: 1.57	168.3±10.6	0	1: 2.21	-2
	12	0.149	0.15	1.54	0.0053	0.085	0.0033	0.0019	1.11	0.062	Cr: 0.35	219.1±8.9	0	1: 2.12	-6
	13	0.098	0.24	1.32	0.0023	0.029	0.0013	0.0026	1.15	0.079	Ca: 0.42 Ni: 0.49 Cr: 0.54	273.0±10.2	0	1: 1.60	0
	14	0.235	0.36	1.37	0.0031	0.042	0.0014	0.0026	1.44	0.074	Nb: 0.053 V: 0.064 B: 0.0016 Ti: 0.03	339.7±9.7	0	1: 1.58	+3
	15	0.267	0.27	1.42	0.0027	0.068	0.0011	0.0024	1.62	0.040	Ca: 0.34 Ni: 0.32 B: 0.0019 Ti: 0.02	139.7±7.7	0	1: 3.96	+5
比 較 鋼	16	0.167	0.25	1.13	0.0011	0.042	0.0012	0.0018	0.64	0.026		168.3±8.9	15	1: 5.22	-3
	17	0.245	0.21	0.90	0.0012	0.017	0.0014	0.0020	0.59	0.070	Nb: 0.039 V: 0.046 Ti: 0.027	339.7±10.9	19	1: 1.82	+5
	18	0.278	0.15	1.37	0.0047	0.025	0.0026	0.0027	1.17	0.188	Ca: 0.42 Ni: 0.49	273.0±10.2	0	1: 0.53	-42
	19	0.138	0.26	1.06	0.0054	0.031	0.0031	0.0024	1.15	0.174	B: 0.0013 Ti: 0.03	168.3±10.6	0	1: 0.68	-51
	20	0.116	0.18	1.36	0.0076	0.040	0.0022	0.0029	2.19	0.188		114.3±6.35	25	1: 0.55	-49

☆介在物構成比は、CaO : Mn_2O_3 比を示す。

☆ACR は、 OCa [(1-72(XO)) / 1.25(XS)] を表す。

☆ ΔvT_{rs} は、電通溶接部と母材部の差を表す。

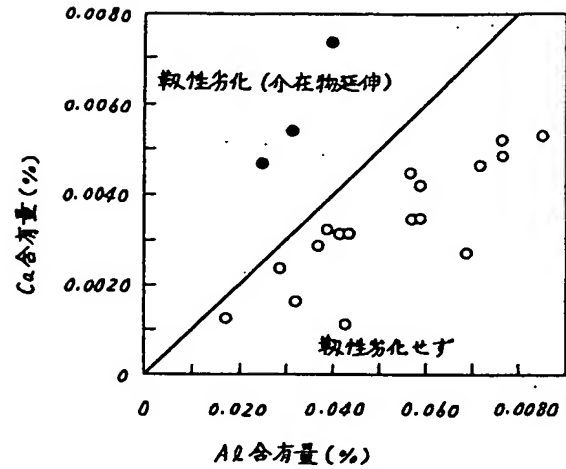
(発明の効果)

上述の試験結果からわかるとおり、本発明は酸化水素環境においても水素ふくれ割れがなく、かつ低温靱性の良好な電鍍鋼管を提供することを可能にしたものであり、産業の発展に貢献するところ極めて大なるものがある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、CaとAl添加量による電鍍溶接部での介在物の延伸の有無を示す図である。

第1図



特許出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 大 関 和 夫